

**DE4244548**

Publication Title:

Powder-form polymers which absorb, even under pressure, aqueous liquids and blood, a method of producing them and their use in textile articles for body-hygiene applications

Abstract:

PCT No. PCT/EP93/03586 Sec. 371 Date Jun. 30, 1995 Sec. 102(e) Date Jun. 30, 1995 PCT Filed Dec. 17, 1993 PCT Pub. No. WO94/15651 PCT Pub. Date Jun. 21, 1994 The invention relates to powdery cross-linked polymers (superabsorbers) capable of absorbing aqueous liquids and blood, which are formed of 55-99.9%-wt. polymerized unsaturated, polymerizable acid-groups-comprising monomers which are neutralized to the extent of at least 25 mol-%, b) 0-40%-wt. polymerized unsaturated monomers copolymerizable with a), c) 0.1-5.0%-wt. of a cross-linking agent, d) 0-30%-wt. of a water-soluble polymer, whereby the weight amounts of a) to d) relate to anhydrous polymers, characterized in that 100 parts of the particle-shaped polymers have been mixed with an aqueous solution consisting of a maximum of 10 parts of an at least 10% phosphoric acid and a) 0.05-0.3 parts of a compound capable of reacting with at least two carboxyl groups and not comprising an alkali-salt-forming group in the molecule, and/or b) 0.05-1 parts of a compound capable of reacting with at least two carboxyl groups and comprising an alkali-salt-forming group in the molecule, and that they have been heated to 150 DEG -250 DEG C. The superabsorbers according to the invention have a high retention capacity, high gel strength and a high absorption under load and can be manufactured without an organic solvent and with only a small amount of treatment agent for the surface treatment of the powdery polymer. The invention further relates to the use of said polymers in textile constructions for the absorption of body liquids, said constructions preferably consisting of 2 to 80%-wt. superabsorber and the remainder up to 100 of hydrophilic fibers.

-----

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 42 44 548 A 1**

②① Aktenzeichen: P 42 44 548.5  
②② Anmeldetag: 30. 12. 92  
②③ Offenlegungstag: 7. 7. 94

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 8/44**  
C 08 F 291/06  
C 08 F 220/04  
C 08 L 33/02  
C 08 L 3/02  
C 08 L 29/04  
C 08 L 51/02  
B 01 J 20/26  
A 61 L 15/22  
// (C08F 291/06,  
236:20) (C08F 220/06,  
220:28,220:34,220:54,  
220:60)

DE 42 44 548 A 1

⑦① Anmelder:  
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805  
Krefeld, DE

⑦④ Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln

⑦② Erfinder:  
Klimmek, Helmut, Dr., 4150 Krefeld, DE; Brehm,  
Helmut, 4150 Krefeld, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE	40 20 780 C1
DE	33 14 019 C2
DE	40 29 593 A1
DE	37 16 254 A1
DE	35 07 775 A1
DE	35 03 458 A1
DE	33 31 644 A1
FR	23 78 455
US	51 22 544
US	50 79 306

US	49 21 904
US	48 33 222
US	48 26 917
US	48 12 486
US	47 27 097
US	46 98 404
US	46 78 824
US	45 45 916
US	43 20 040
US	42 51 402
US	40 17 653
US	39 66 679
EP	03 88 254 A1
EP	03 72 981 A2
EP	03 72 706 A2
EP	02 16 147 A2
EP	5 30 438 A1
EP	4 71 595 A1
EP	3 98 653 A1
EP	3 72 981 A2
WO	92 00 108

JP 2-300210 A., in: Patents Abstracts of Japan, C-809,  
Feb.21, 1991, Vol.15, No. 76;  
JP 56-99202, CPI Profile Booklet, 1981, Nr. 70498  
D/39;  
90-198214/26 Derwent Referat zu J0 2132-103-A;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Pulverförmige, unter Belastung wäßrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in textilen Konstruktionen für die Körperhygiene

⑤⑦ Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, wäßrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere (Superabsorber), gebildet aus a) 55-99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind, b) 0-40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren, c) 0,1-5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels, d) 0-30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreie Polymeren bezogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß 100 TL der teilchenförmigen Polymeren mit einer wäßrigen Lösung aus höchstens 10 TL einer mindestens 10%igen Phosphorsäure und a) 0,05-0,3 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann und keine alkalischbildende Gruppe im Molekül enthält, und/oder b) 0,05-1 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann und eine alkalischbildende Gruppe im Molekül enthält, vermischt und auf 150-250°C erhitzt worden sind. Die erfindungsgemäßen Superabsorber weisen hohe Retentionskapazität, hohe Gelstärke und hohes Aufnahmevermögen unter Druck auf und können ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels und mit nur einer geringen Menge Behandlungsmittel für die Oberflächen-

nachbehandlung des pulverförmigen Polymeren hergestellt werden. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung solcher Polymerisate in textilen Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, wobei ...

DE 42 44 548 A 1

Die folgenden Anr<sup>P</sup>

gen entnommen

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, wäßrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymeren (Superabsorber) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Quellung und Rückhaltevermögen von wäßrigen Flüssigkeiten unter Belastung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren sowie ihre Verwendung in absorbierenden Sanitärartikeln wie Babywindeln, bei der Erwachseneninkontinenz, der Damenhygiene und der Wundabdeckung.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymeren, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikel, z. B. in Babywindeln und Damenbinden.

Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbern handelt es sich um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisaten, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert sind. Die Herstellung der pulverförmigen Superabsorber erfolgt prinzipiell nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird teilneutralisierte Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart eines multifunktionellen Vernetzers durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Typische Verfahren sind z. B. beschrieben in US-PS 42 86 082, DE-PS 27 06 135 und US-PS 40 76 663.

Die zweite Methode ist das inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren. In diesem Prozeß wird eine wäßrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Wasser aus dem Reaktionsgemisch azeotrop entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert und getrocknet. Die Vernetzungsreaktion kann durch Einpolymerisieren eines polyfunktionellen Vernetzers, der in der Monomerenlösung gelöst ist, und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen des Polymeren während einer der Herstellungsschritte erfolgen. Das Verfahrensprinzip ist z. B. in US-PS 43 40 706, DE-PS 37 13 601 und DE-PS 28 40 010 beschrieben.

Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch freie Quellkapazität genannt, im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Absorptionsvermögen, Quellvermögen oder freie Quellkapazität genannt einerseits, und Gelfestigkeit bei einem vernetzten Polymeren andererseits, stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US-PS 32 47 171 und ferner aus der US-PS Re 32 649 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymeren mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und Flüssigkeitsaufnahme verhindert. Nach der US-PS Re 32 649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleisten. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymere Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, nachdem das Polymere zunächst frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitig, d. h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärartikel sitzt oder liegt, oder wenn es beispielsweise durch Beinbewegung zur Einwirkung von Scherkräften kommt. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP 03 39 461 A1 als Aufnahme unter Druck bezeichnet.

Der zunehmenden Tendenz, aus verständlichen ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten (Verringerung des Deponievolumens), die Sanitärartikel immer kleiner und dünner zu gestalten, kann nur dadurch entsprochen werden, daß man den großvolumigen Fluffanteil in Windeln reduziert und gleichzeitig den Anteil an Superabsorber erhöht. Hierdurch muß der Superabsorber zusätzlich Aufgaben bezüglich Flüssigkeitsaufnahme und -transport übernehmen, die vorher der Fluff erfüllte.

Wird der Anteil des Superabsorbers im Hygieneartikel, z. B. in einer Windel, auf 40% oder gar auf 60% und darüber hinaus erhöht, werden kommerziell erhältliche Superabsorber praktisch unbrauchbar. Die Flüssigkeitsaufnahme, besonders unter Druck, wird viel zu langsam. Die Teilchen neigen dazu, ein "koaguliertes Gel" zu bilden. Die so entstandene Gelbarriere blockiert den weiteren Flüssigkeitstransport. Dieses Phänomen wird bekanntlich als "gel blocking" bezeichnet.

Um superabsorbierende Polymeren bereitzustellen, die die besondere Eigenschaftskombination, wie hohe Retentionskapazität, hohe Gelstärke und hohes Aufnahmevermögen, unter Druck besitzen, ist es erforderlich, die pulverförmigen Polymeren nachträglich zu behandeln.

Nach der GB 21 19 384 A wird durch die Behandlung der Polymeren mit Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die mit den Carboxylgruppen des teilchenförmigen Polymeren in der Oberflächenschicht reagieren können, eine deutliche Eigenschaftsverbesserung erreicht.

In der DE-OS 35 23 617 wird ein Verfahren zur Nachbehandlung von pulverförmigen Polymeren mit einem mehrwertigen Alkohol beschrieben, der unverdünnt, verdünnt mit Wasser und/oder organischem Lösungsmittel vor der Reaktion bei erhöhter Temperatur auf das pulverförmige Polymere aufgetragen wird.

Nach DE-PS 40 20 780 wird die verbesserte Quellfähigkeit eines superabsorbierenden Polymeren gegen Druck durch die Erwärmung des Polymerpulvers mit 0,1–5 Gew.-% Alkylencarbonat, das gegebenenfalls mit Wasser und/oder Alkohol verdünnt aufgetragen wurde, erreicht.



Wie in DE-OS 35 23 617 wird auch in EP 04 50 924 A2 die Behandlung der Oberfläche eines absorbierenden Polymeren mit einem Polyol, das gegebenenfalls mit Wasser und/oder organischem Lösungsmittel verdünnt eingesetzt wird, durchgeführt. In dieser Veröffentlichung wird ausführlich auf die Bedeutung der Verdünnung des Behandlungsmittels mit Wasser und/oder organischem Lösungsmittel eingegangen. Bei einer Verdünnung des zur Reaktion mit den Carboxylgruppen des Polymeren befähigten Behandlungsmittels ausschließlich mit Wasser ergeben sich enorme verfahrenstechnische Schwierigkeiten. Das pulverförmige, wasserquellbare Polymere verbackt bei Kontakt mit Wasser oder wäßrigen Lösungen, so daß eine homogene Verteilung des Behandlungsmittels auf die Partikeloberfläche unmöglich ist. Will man auf Wasser bei der Vermischung von wasserquellbarem, pulverförmigem Polymeren mit einer Verbindung, die mit den Carboxylgruppen des Polymeren reagieren kann, nicht verzichten, um den Diffusionsprozeß der Behandlungsmittel in den Feststoff zu unterstützen, so ist man gezwungen, das Wasser durch einen Überschuß Behandlungsmittel oder ein nicht reaktives organisches Lösungsmittel zu inertisieren. Inertisieren mit einem organischen Lösungsmittel bedeutet die Verwendung von Flüssigkeiten, die das Polymer nicht quellen, also beim Mischvorgang mit dem pulverförmigen Polymeren nicht zu Verbackungen führt.

Dem Fachmann ist die Schwierigkeit bekannt, geringe Flüssigkeitsmengen mit pulverförmigen Substanzen homogen zu vermischen, insbesondere wenn eine gleichmäßige Beschichtung jedes einzelnen Kornes erforderlich ist.

Eine hohe Verdünnung des Behandlungsmittels mit einem organischen Lösungsmittel würde sich positiv hinsichtlich Verteilung des Behandlungsmittels auf die Oberfläche des pulverförmigen Polymeren auswirken, führt aber bei Flüssigkeitsmengen von mehr als 1 Gew.-% zu einem nassen Polymerpulver, das die Fördersysteme bei kontinuierlichen Prozessen verstopft.

Durch eine Erhöhung der Behandlungsmittelmenge auf mehr als 1 Gew.-% wird zwar die Verteilung verbessert, aber ein feuchtes, klebriges Pulver erhalten. Wird dem Behandlungsmittel vor dem Mischprozeß mehr Wasser, als zur Herstellung einer ca. 50%igen Lösung benötigt wird, zugesetzt, um die Diffusion des Behandlungsmittels in das Polymerkorn zu beschleunigen, so verbackt das pulverförmige Polymere. Durch das in EP 04 50 923 A2 beschriebene kontinuierliche Mischverfahren von wasserquellbaren Polymeren mit Lösungen eines Behandlungsmittels in einem mit speziellen Kunststoffen ausgekleideten Mischer wird zwar das Anhaften des feuchten Polymerpulvers an der Mischerwandung verhindert und die Mischarbeit verringert, aber das Verhalten des Mischproduktes nicht verbessert.

Nach dem Verfahren der EP-PS 0083022 wird die Nachbehandlung wasserhaltiger, gelförmiger Polymerpartikel in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Nach mechanischer Abtrennung des Polymeren erfolgt die Trocknung, wobei zwangsläufig ein Kondensat aus Wasser und organischem Lösungsmittel, wie Alkohol, Kohlenwasserstoff, Chlorkohlenwasserstoff oder Keton anfällt, das anschließend so aufgearbeitet werden muß, daß Lösungsmittelanteile weder über die Abluft noch über das Abwasser in die Umwelt gelangen.

Zusammengefaßt ergeben sich für die Beschichtung des pulverförmigen, wasserquellbaren Polymeren mit einer Substanz, die in der Oberflächenschicht des einzelnen Partikels zur Reaktion gebracht werden soll, folgende Bedingungen:

- Die Menge an Behandlungsmittel muß ausreichen, um eine gleichmäßige Beschichtung des Polymerpulvers zu erreichen.
- Die Menge an Wasser, die als Verteilungshilfsmittel und als Träger für das Behandlungsmittel in die Oberflächenschicht des Polymeren dient, ist begrenzt, da es sonst zu irreversiblen Verbackungen der Polymerpartikel kommt.
- Die Gesamtmenge aus Behandlungsmittel, Wasser und gegebenenfalls organischem Lösungsmittel ist begrenzt, da andernfalls nasse, nicht fließfähige Mischungen entstehen.

Betrachtet man den Mischprozeß von wasserquellbaren Polymeren und Behandlungsmittel getrennt vom Gesamtverfahren, so scheint die Verwendung organischer Lösungsmittel zusammen mit dem Behandlungsmittel am sinnvollsten. Die Verteilung des Behandlungsmittels und begrenzter Mengen Wasser auf dem Polymerpulver ist sicher zu erreichen. Auch die Verwendung größerer Behandlungsmittelmengen gewährleistet eine gute Verteilung auf dem Polymeren — auch in Gegenwart von Wasser —, wenn das Behandlungsmittel die Rolle des organischen Lösungsmittels mit übernehmen kann, d. h. ein Verbacken des pulverförmigen Polymeren verhindert. Bei Einsatz zu großer Mengen an Behandlungsmittel kann es aber laut EP 04 50 923 A2 zu einem starken Abfall der Quellkapazität des Polymeren kommen.

Auch bei optimaler Gestaltung des Mischverfahrens von pulverförmigen, wasserquellbaren Polymeren und gegebenenfalls Verdünnungsmitteln muß die Auswirkung auf die nachfolgende Reaktion bei erhöhter Temperatur berücksichtigt werden. Werden die verbesserten Eigenschaften superabsorbierender Polymeren durch nachträgliche Veresterung und/oder Amidierung der Carboxylgruppen des Polymeren erreicht, so sind bei sinnvollen Reaktionszeiten Reaktionstemperaturen von  $> 150^{\circ}\text{C}$  erforderlich. Bei diesen Temperaturen werden neben Wasser, das mit 8—15 Gew.-% im Ausgangspolymeren enthalten ist, und Lösungsmittel auch erhebliche Mengen an Behandlungsmittel verdampft, die aus dem Reaktor (Trockner) entfernt werden müssen, um eine Kondensation im Reaktor zu verhindern. Der gezielte Transport der Brüden erfolgt mit gegebenenfalls vorgewärmtem Spülgas, das kondensierter Wasserdampf zu Verbackungen und kondensierendes Behandlungsmittel zu Verbackungen und Verfärbungen des pulverförmigen Polymeren führen würden.

Wasserdampf, verdampfendes Behandlungsmittel, Oxidationsprodukte, Restmonomeren sowie sonstige flüchtige Umwandlungsprodukte und organische Lösungsmittel können aus dem Abgas nur schwierig entfernt werden, d. h., sie gelangen zwangsläufig in die Luft oder in das Abwasser.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Superabsorbent, die die Eigenschaftskombination von

hoher Retentionskapazität, hohe Gelstärke und hohem Aufnahmevermögen unter Druck besitzen und die ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels und mit nur einer geringen Menge Behandlungsmittel für die Nachbehandlung des pulverförmigen Polymeren hergestellt werden können.

5 Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch die Verwendung von Phosphorsäure als Verdünnungsmittel für das Mittel, mit dem die Oberfläche des Absorberharzes behandelt wird, Superabsorber mit der gewünschten Eigenschaftskombination bei deutlicher Reduzierung der Mengen an Behandlungsmittel erhalten werden können.

Die Phosphorsäure wird vorteilhaft in einer Menge von höchstens 10 Teilen (im nachfolgenden sind alle Teile Gewichtsteile) pro 100 Teile Polymere und in einer Konzentration von mindestens 10 Gew.-% eingesetzt. 10 Bereits mit 0,1 Gew.-%  $H_3PO_4$ , bezogen auf Polymerpulver, werden erfindungsgemäß verbesserte Superabsorber erhalten.

Als Behandlungsmittel werden erfindungsgemäß eingesetzt:

- 15 a) 0,05—0,3 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen des pulverförmigen Polymeren reagieren kann und keine alkalisalzbildende Gruppe enthält, bevorzugt Polyole wie Ethylenglykol, Propan-  
diol, Polyethylenglykol, Glycerin und Alkylencarbonate wie Ethylencarbonat, und/oder
- b) 0,05—1 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen des pulverförmigen Polymeren reagieren kann und zusätzlich eine saure, alkalisalzbildende Gruppe im Molekül enthält, z. B. Polyhydroxycarbonsäuren wie Dimethylpropionsäure (= 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure).

20 Die Behandlungsmittel nach b) haben den Vorteil, daß ihre Flüchtigkeit bei der Reaktion mit den Carboxylgruppen des pulverförmigen Polymeren durch Salzbildung in der Oberflächenschicht des Polymeren eingeschränkt wird.

Das wasserabsorbierende Polymerisat, das zur Beschichtung verwendet werden kann, wird erhalten durch 25 Polymerisation von 55—99,9 Gew.-% Monomeren mit Säuregruppen, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Monomeren; die Säuregruppen liegen mindestens zu 25 Mol.-% neutralisiert vor, so beispielsweise als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze. Vorzugsweise liegt der Neutralisationsgrad bei mindestens 50 Mol.-%. Besonders bevorzugt ist ein Polymerisat, das aus vernetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure gebildet ist, die zu 50—80 Mol.-% neutralisiert ist.

30 Als weitere Monomeren können für die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerisate 0 bis 40 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Höhere Anteile als 40% dieser Monomeren verschlechtern die Quellfähigkeit der Polymerisate.

Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte 35 Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Als Beispiele seien genannt: Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandiol-diacyrlat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrlat oder Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallyl-  
ether, Methylenbisacrylamid oder N-Methylolacrylamid.

40 Als wasserlösliche Polymeren können im wasserabsorbierenden Polymerisat 0—30 Gew.-% teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren enthalten sein. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymeren sind Stärke, Polyvinylalkohol oder Gemische dieser Polymeren. Der bevorzugte Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im wasserabsorbierenden Polymerisat liegt bei 1—5 Gew.-%, 45 insbesondere wenn Stärke und/oder Polyvinylalkohol als lösliche Polymeren vorhanden sind. Die wasserlöslichen Polymeren können als Pfropfpolymeren mit den säuregruppenenthaltenden Polymeren vorliegen.

Bevorzugt werden neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten worden sind, solche verwendet, die zusätzlich Anteile von pfropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

50 Hinsichtlich der Teilchenform des eingesetzten Absorber-Polymerisates gibt es keine speziellen Einschränkungen. Das Polymere kann in Form von Kügelchen vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden, oder in Form von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Pulverisierung der Gelmasse aus der Lösungspolymerisation stammen. Die Teilchengröße liegt normalerweise zwischen 20 und 2000  $\mu m$ , bevorzugt zwischen 50 und 850  $\mu m$ .

55 Die sich an die Beschichtung anschließende thermische Behandlung wird bei 150—250°C durchgeführt, bevorzugt bei 170—200°C. Sie ist abhängig von der Verweilzeit und der Art des Behandlungsmittels. Bei 150°C muß die thermische Behandlung über mehrere Stunden durchgeführt werden, während bei 250°C wenige Minuten — z. B. 0,5—5 Minuten — ausreichen, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielsweise seien genannt: Drehrohröfen, Paddeltrockner, Tellertrockner oder Infrarottrockner. 60

Die erfindungsgemäßen Polymeren weisen nahe der Oberfläche eine erhöhte Vernetzung und einen verringerten Neutralisationsgrad auf.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können in großtechnischer Weise nach kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Superabsorber können für breite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie z. B. in Damenbinden und Windeln oder zur Wundabdeckung verwendet werden, besitzen sie die Eigenschaft, große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell zu absorbieren.

Die Absorptionsfähigkeit und -geschwindigkeit unter gleichzeitig einwirkender Druckbelastung ist gegenüber



den Ausgangsprodukten stark verbessert. Da die erfindungsgemäßen Superabsorber die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten, sind sie besonders anwendungsfreundlich. Sie sind bevorzugt geeignet, in höheren Konzentrationen — bezogen auf hydrophiles Fasermaterial wie Fluff — als dies bisher möglich war, eingesetzt zu werden und zeigen ausgezeichnete Absorptionseigenschaften in Konstruktionen, die 98—20 Gew.-% hydrophile Fasern und 2—80 Gew.-% des Absorberharzes enthalten.

Die erfindungsgemäßen nachbehandelten Polymeren werden in Absorberartikel für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt, z. B. durch Mischen mit Papier, Fluff oder synthetischen Fasern oder Verteilen des Mittels zwischen Substraten aus Papier, Fluff oder nicht gewebten Textilien oder durch Verformung in Trägermaterialien zu einer Bahn.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Superabsorber weisen überraschenderweise eine bedeutende Verbesserung der Aufnahme von Flüssigkeit unter Druck hinsichtlich Geschwindigkeit und Gesamtkapazität bei gleichzeitig hoher Gelstärke und hohen Retentionen auf, wobei insbesondere eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck erreicht wird, so daß 80% der Gesamtkapazität bereits nach 15 Minuten erreicht werden. Die Aufnahme unter Druck, die in DE PS 40 20 780 und EP A 03 39 461 als Absorption under load (AUL) angegeben wird, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Höhe der ausgeübten Belastung. Die dort beschriebenen Polymeren haben bei einer Belastung von 20 g/cm<sup>2</sup> (= 0,28 psi = 19.600 dyn/cm<sup>2</sup>) eine Aufnahmekapazität für 0,9%ige Natriumchloridlösung von 26 bis 34 g/g. Nach EP A 03 39 461 beträgt die Aufnahmekapazität der beschriebenen Polymeren unter einer Belastung von 0,56 psi maximal 13 g/g und bei einer Belastung mit 0,85 psi 8 g/g, d. h., daß die nachbehandelten Polymeren bei einer Belastung von 0,85 psi nur noch die Menge an Flüssigkeit aufnehmen, die laut DE-PS 40 20 780 auch ein nicht nachbehandeltes, wasserquellbares Polymere bei erhöhter Belastung aufnimmt.

Die erfindungsgemäßen Polymeren zeigen bei Belastung mit 40 g/cm<sup>2</sup> eine Aufnahmekapazität für 0,9%ige Kochsalzlösung von mindestens 15 g/g, bevorzugt mehr als 18 g/g. Bei einer Belastung mit 60 g/cm<sup>2</sup> beträgt die aufgenommene Flüssigkeitsmenge mehr als 12 g/g, bevorzugt mehr als 15 g/g. Dies ist überraschend, da nach DE-PS 40 20 780 zur Erhöhung des AUL-Wertes (20 g/cm<sup>2</sup>) eine Erhöhung der Menge an Nachbehandlungsmittel von 0,5 auf 1,5 Gew.-% erforderlich ist. Diese Maßnahme führt aber, insbesondere wenn noch Wasser zum Lösen des Alkylencarbonats mitverwendet wird, zu einer nassen, pneumatisch nicht mehr förderbaren Mischung und zu hohen Emissionen bei der sich anschließenden thermischen Behandlung.

Die Hersteller textiler Konstruktionen, die der Aufnahme von Körperflüssigkeit dienen, sind bestrebt, den großvolumigen Faseranteil zu reduzieren und den Anteil an Superabsorber zu erhöhen. Die textile Konstruktion muß aber weiterhin in der Lage sein, die nach der Flüssigkeitsaufnahme gequollenen Teilchen in der textilen Umhüllung bei Belastung zurückzuhalten. Da eine textile Konstruktion zur Aufnahme von Körperflüssigkeit ein hochporöses Gebilde ist, durch dessen Poren ein weiches, gequollenes Gel bei Druckbelastung austreten kann (leakage), ist es eine Aufgabe, wasserquellbare Polymeren, die eine hohe Druckbelastbarkeit zeigen, bereitzustellen.

Die erfindungsgemäßen Polymeren zeigen nicht nur eine erhöhte Absorption für 0,9%ige Natriumchloridlösung unter Druckbelastung, sondern auch eine hohe Aufnahmekapazität für Blut sowie eine schnellere Verteilung des Blutes in einer textilen Konstruktion unter Druckbelastung. Die Polymeren eignen sich daher besonders als Absorbierungsmittel in Damenbinden, da sie die Eigenschaft besitzen, Körperflüssigkeiten wie Blut unter Gewichtsbelastung schnell aufzunehmen. Die Absorptionsgeschwindigkeit für Blut unter gleichzeitig einwirkender Druckbelastung ist viel höher als bei bekannten Produkten.

In einem die Praxis simulierenden Test zur Bestimmung der Saugfähigkeit von Polymeren unter Druck läßt sich zeigen, daß Superabsorber — auch die in der EP A 03 39 461 beschriebenen Polymeren —, die unter einer Belastung von 20 g/cm<sup>2</sup> eine hohe Saugkraft zeigen, bei Belastungen von 60 g/cm<sup>2</sup> in ihrer Quellfähigkeit deutlich abnehmen. Der Test zeigt weiter, daß wasserquellbare Polymeren, die die gleiche Retention und die gleiche Aufnahmefähigkeit unter einem Druck von 20 g/cm<sup>2</sup> haben, sich in ihrer Saugkraft bei erhöhter Belastung unterscheiden können.

Die erfindungsgemäßen Polymeren sind in der Lage, bei einer Belastung von 20 g/cm<sup>2</sup> nahezu die gleiche Flüssigkeitsmenge einer textilen Konstruktion zu entziehen wie im unbelasteten Zustand. Das bedeutet, daß z. B. die Fluffsicht einer durch den kindlichen Körper belasteten Windel sicherer und schneller trocken wird und dadurch Feuchtigkeit von der Haut ferngehalten werden kann.

Die dynamische Druckentwicklung, die wasserquellbare Polymeren beim Quellvorgang zeigen, wird als Quelldruck bezeichnet. Beim Quellen steigt dieser Druck an, bis die elektrostatischen Kräfte im Polymeren mit den äußeren mechanischen Kräften im Gleichgewicht stehen.

Die erfindungsgemäßen Polymeren haben einen bis auf das Vierfache erhöhten Quelldruck gegenüber handelsüblichen, bekannten Superabsorbent. Bevorzugt werden wasserquellbare Polymeren mit einem Quelldruck von über 400 g und besonders bevorzugt werden quellbare Polymeren mit einem Quelldruck von mehr als 600 g bei einer Quellfläche von 4,91 cm<sup>2</sup>.

Die erfindungsgemäßen Polymeren werden wie folgt getestet:

#### Testmethoden

Zur Charakterisierung der wasserabsorbierenden Polymerisate wurden Retention (TB) und Aufnahme unter Druck (AUL) für 0,9%ige NaCl-Lösung gemessen sowie die Aufnahmekapazität und die Absorptionsgeschwindigkeit unter Druck für definiertes Schafsblut bestimmt.

a) Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 5 Minuten

geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat läßt man als Blindwert mitlaufen.

$$5 \quad \text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \quad \text{g/g}$$

b) Die Aufnahme von 0,9%iger NaCl-Lösung unter Druck (Druckbelastung: 20, 40, 60 g/cm<sup>2</sup>) wird nach der in der EP 03 39 461, Seite 7 beschriebenen Methode bestimmt:

10 In einen Zylinder mit Siebboden gibt man die Einwaage an Superabsorber und belastet das Pulver mit einem Stempel, der einen Druck von 20, 40 bzw. 60 g/cm<sup>2</sup> ausübt. Der Zylinder wird anschließend auf einen Demand-Absorbency-Tester (DAT) gestellt, wo man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung aufnehmen läßt.

15 c) Zur Bestimmung der Aufnahmekapazität für Blut werden ca. 200 mg Polymere in einen Teebeutel eingeschweißt und für 60 Minuten in definiertes Schafsblut getaucht und anschließend ausgewogen. Die Berechnung erfolgt wie unter a).

d) Auf ein 6 cm x 20 cm großes Stück Cellulosegewebe (Gewicht: 48,8 g/m<sup>2</sup>) wird 1 g Polymere gleichmäßig aufgestreut, mit einem Gewebe gleicher Größe abgedeckt und bei 100°C mit 400 g/cm<sup>2</sup> verpreßt.

20 Der Teststreifen wird zwischen zwei Glasplatten gelegt, von denen die obere im Zentrum eine Bohrung hat. In die Bohrung eingeklebt ist ein Rohrstück von 5,5 cm Länge und 2,2 cm Innendurchmesser. Die obere Platte wird mit Gewichten beschwert, so daß auf dem Teststreifen eine Belastung von 30 g/cm<sup>2</sup> liegt. 5 cm<sup>3</sup> definiertes Schafsblut von 20°C werden mit einer Schlauchpumpe in 30 Sekunden in das Rohrstück dosiert und die Einsickerzeit bestimmt.

25 e) Die Bestimmung des Quelldrucks Q erfolgt mit Hilfe des Stevens L. F. R. A. Texture Analyser, C. Stevens & Son Ltd, Laboratory Division, St. Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, England.

Der zum Gerät gehörende zylindrische Meßkörper aus Glas hat eine Höhe von 3,5 cm und einen Durchmesser von 2,5 cm. Die Kreisfläche des Zylinders beträgt somit 4,91 cm<sup>2</sup>.

30 Es werden 0,500 g Superabsorber der Fraktion 20—50 mesh in den dazugehörigen Meßzylinder mit 2,7 cm Durchmesser eingewogen und mit 10 ml 0,9%iger NaCl-Lösung versetzt. Danach wird der Meßzylinder mit Hilfe eines Laborboys so weit hochgefahren, bis der Stand der Unterkante des zylindrischen Meßkörpers von der Oberfläche der sich im Meßzylinder befindlichen Probe 12 mm beträgt. Durch die Ausdehnung des Gels wird der Meßzylinder nach oben gegen eine Zwei-Weg-Kraftmeßzelle gedrückt und am Gerät in Gramm angezeigt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

### 35 Beispiele

#### A) Herstellung der Mischung aus Polymeren A und Behandlungsmittel

40 Eine durch Lösungspolymerisation gewonnene pulverförmige, mit Trimethylolpropantriacyrat vernetzte Polyacrylsäure, die zu 70 Mol-% neutralisiert als Natriumsalz vorlag, wurde nach dem Mahlen auf 90 bis 850 µm abgesiebt (Polymere A).

TB: 36 g/g; Wassergehalt: 10,4%.

45 Das Polymere A wird kontinuierlich mit 1000 kg/h einem Paddelmischer (750 Upm) zugeführt und mit dem Behandlungsmittel vermischt. Anschließend wird die Mischung von einem Fördersystem übernommen und in einen Vorratsbehälter transportiert. Das Erscheinungsbild und damit das Transport- und Lagerverhalten der Fest-flüssig-Mischung wird beurteilt.

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiele	Behandlungsmittel			Fest-flüssig-Mischung	
	%	%	%	Aussehen	Verhalten
Vergleich 1	0,5 EC	0,5 H <sub>2</sub> O	—	trocken	rieselfähig
Vergleich 2	1,0 EC	1,0 H <sub>2</sub> O	—	naß	verbackt
Vergleich 3	0,25 EC	0,25 H <sub>2</sub> O	—	trocken	rieselfähig
Vergleich 4	0,5 Gl	0,5 H <sub>2</sub> O	—	naß	verbackt
Vergleich 5	0,25 Gl	0,25 H <sub>2</sub> O	1,0 Et	naß	rieselfähig
Beispiel 1	0,1 EC	1,0 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	—	trocken	rieselfähig
Beispiel 2	0,1 Gl	0,6 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,3 H <sub>2</sub> O	trocken	rieselfähig

EC: Ethylencarbonat  
Gl: Glycerin  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Phosphorsäure 85%ig  
Et: Ethanol

Die Vergleiche 1 bis 3 entsprechen der DE-PS 40 20 780, die Vergleiche 4 und 5 der DE-OS 35 23 617.

B) Erwärmung der Mischungen aus Polymeren A und den Behandlungsmitteln

90 kg/h der nach A) erhaltenen, rieselfähigen, d. h. handhabbaren, Mischungen werden kontinuierlich in einen mit Dampf von 180°C beheizten Paddeltrockner dosiert. Der Trockner hat ein Arbeitsvolumen von 40 l. Die Spülluftmenge zur Abführung der Brüden beträgt ca. 50 m<sup>3</sup>/h.

Die Kenndaten der erhaltenen, pulverförmigen Polymeren sowie die Fracht an organischen Substanzen im Abgas — angegeben als organischer Kohlenstoff (TOC) — sind in Tabelle 2 aufgelistet.



Tabelle 2

5	<b>Beispiel</b>	<b>Mischung aus Beispiel</b>	<b>TB g/g]</b>	<b>AUL 20 g/cm<sup>2</sup> [g/g]</b>	<b>TOC [g/h]</b>
	Vergleich 6	Vergleich 1	32	30	115
10	Vergleich 7	Vergleich 3	33	24	44
	Vergleich 8	Vergleich 5	32	31	320*)
15	Beispiel 3	Beispiel 1	32	30	14
20	Beispiel 4	Beispiel 2	31	30	4

\*) Ein Teil des Ethanols verdunstet beim Mischen und Fördern.

25 C) Herstellung der Mischung aus Polymeren B und Behandlungsmittel

Das Polymere, das durch Polymerisation einer 30%igen, wäßrigen Acrylsäure, die zu 65 Mol-% neutralisiert als Natriumsalz vorlag, in Gegenwart von 0,28 Gew.-% Triäthylamin und 3,5 Gew.-% Polyvinylalkohol gewonnen wurde, wird im Heißluftstrom bei 160°C getrocknet, gemahlen und auf 120 bis 850 µm abgesiebt (Polymere B).

30

TB: 37 g/g; Wassergehalt 10,5%; LA: 11,8%.

Das Polymere B wird wie das Polymere A kontinuierlich mit 1,2 Gew.-% einer 40°C warmen Lösung aus 0,2 Teilen Dimethylolpropionsäure und 1 Teil 85%iger Phosphorsäure vermischt und in einem Silo zwischengelagert.

35

D) Erwärmung der Mischung nach C)

Die nach C) erhaltene rieselfähige Mischung wird mit einer pneumatischen Förderung einem, mit rotierenden, mit Dampf von 184°C beheizten, diskusförmigen Mischelementen ausgerüsteten Trockner zugeführt und anschließend im Wirbelbett abgekühlt. Die Produktdaten und TOC-Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet.

40

Tabelle 3

45

<b>Beispiel</b>	<b>Durchsatz [kg/h]</b>	<b>TB [g/g]</b>	<b>AUL [g/g] bei</b>			<b>TOC [g/h]</b>	<b>LA [%]*)</b>
			<b>20 g/cm<sup>2</sup></b>	<b>40 g/cm<sup>2</sup></b>	<b>60 g/cm<sup>2</sup></b>		
5	90	32	31	18	14	4,5	6,7
6	80	30	30	20	18	5,0	—
7	70	28	28	26	23,5	—	4,2

50

55

\*) LA: Lösliche Anteile, bestimmt nach EP A 02 05 674.

60

65

Tabelle 4

Bestimmung der Aufnahmekapazität und -geschwindigkeit für Blut

Beispiel	Polymere	Adsorption [g/g]	Adsorptionsgeschwin- digkeit bei 30 g/cm <sup>2</sup> Belastung [min]
8	aus Beispiel 3	37,5	4,5
Vergleich 9	FAVOR SAB*) FAM	44	> 30

\*) Hersteller: Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld

Bestimmung der Saugfähigkeit der Polymeren aus einer Matrix

Ein rundes Fluff-Pad von 6 cm Durchmesser und 2 g Gewicht wird liegend in einer Petrischale mit verschiedenen Mengen 0,9%ige NaCl-Lösung getränkt. In einen Plexiglaszylinder von 25,8 mm Innendurchmesser, der am Boden ein Siebgewebe hat (Maschenweite 36 µm), werden 0,20 g Polymere eingewogen und mit einem 106 g schweren Stempel von 25 mm Durchmesser belastet. Die Zylindergruppe (Zylinder, Polymere und Stempel) wird gewogen (A) und in die Mitte des befeuchteten Pads gestellt. Nach einer Stunde wird die Zylindergruppe zurückgewogen (B).

$$\text{Saugfähigkeit} = \frac{B - A}{0,20} \text{ g/g}$$

Tabelle 5

	Beispiel 9	Vergleich 10
	Polymere nach Beispiel 6 TB [g/g]: 30 AUL 20 g/cm <sup>2</sup> [g/g]: 30 AUL 60 g/cm <sup>2</sup> [g/g]: 18	Polymere nach Vergleich 1 TB [g/g]: 32 AUL 20 g/cm <sup>2</sup> [g/g]: 30 AUL 60 g/cm <sup>2</sup> [g/g]: 10
Kochsalzlösung im Pad [g]	Vom Polymeren aufgesaugte Menge NaCl-Lösung [g/g]	
7,5	14,0	10,0
15,0	20,5	13,1
22,5	25,0	17,6
30,0	28,9	20,3

Tabelle 6

Zeit [min]	2	3	5	10	15
Polymeres aus Beispiel 7	200	410	520	820	825
FAVOR SAB 800 <sup>1)</sup>	195	240	250	260	260

<sup>1)</sup> Hersteller: Chem. Fab. Stockhausen GmbH, Krefeld

## Patentansprüche

1. Pulverförmiges, vernetzte, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymerisat, gebildet aus

- a) 55—99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0—40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1—5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,
- d) 0—30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreie Polymeren bezogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß 100 TL der teilchenförmigen Polymeren mit einer wäßrigen Lösung aus höchstens 10 TL einer mindestens 10%igen Phosphorsäure und

- a) 0,05—0,3 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann und keine alkalischbildende Gruppe im Molekül enthält, und/oder
- b) 0,05—1 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann und eine alkalischbildende Gruppe im Molekül enthält,

vermischt und auf 150—250° C erhitzt worden sind.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es

- a) eine Retention von 27 bis 34 g an 0,9%iger Natriumchloridlösung pro Gramm Polymerisat,
- b) eine Aufnahme für 0,9%ige Kochsalzlösung unter einem Druck von 40 g/cm<sup>2</sup> von mehr als 15 g, bevorzugt mehr als 18 g pro Gramm Polymerisat,
- c) eine Aufnahme für 0,9%ige Kochsalzlösung unter einem Druck von 60 g/cm<sup>2</sup> von mehr als 12 g, bevorzugt als 15 g pro Gramm Polymerisat
- d) einen Quelldruck von mehr als 400 g, bevorzugt mehr als 600 g,

aufweist.

3. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als säuregruppenhaltiges Monomere gebildet ist.

4. Polymerisat nach einer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die säuregruppenenthaltenden Monomeren zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind.

5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als einziges säuregruppenenthaltendes Monomeres aus Acrylsäure, die zu 50—80 Mol-% neutralisiert ist, gebildet ist.

6. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymeren in Konzentrationen von 1 bis 5 Gew.-% eingesetzt sind.

7. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Stärke und/oder Polyvinylalkohol als wasserlösliche Polymeren eingesetzt sind.

8. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, vernetzten, wäßrige und seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisates, gebildet aus

- a) 55—99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0—40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,
- d) 0—30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreie Polymeren bezogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß 100 TL des teilchenförmigen Polymerisats mit einer Lösung aus maximal 10 TL einer mindestens 10%igen Phosphorsäure und

- a) 0,05—0,3 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann und keine alkalischbildende Gruppe im Molekül enthält, und/oder
- b) 0,05—1 TL einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann und eine alkalischbildende Gruppe im Molekül enthält,



vermischt und auf 150—250°C erhitzt werden.

9. Verwendung von Polymerisaten in textilen Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten unter erhöhter Belastung, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat

- a) eine Retention von 27 bis 34 g an 0,9%iger Natriumchloridlösung pro Gramm Polymerisat,
- b) eine Aufnahme für 0,9%ige Kochsalzlösung unter einem Druck von 40 g/cm<sup>2</sup> von mehr als 15 g, 5  
bevorzugt mehr als 18 g pro Gramm Polymerisat,
- c) eine Aufnahme für 0,9%ige Kochsalzlösung unter einem Druck von 60 g/cm<sup>2</sup> von mehr als 12 g  
bevorzugt mehr als 15 g pro Gramm Polymerisat
- d) einen Quelldruck von mehr als 400 g, bevorzugt mehr als 600 g,

aufweist.

10. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 9 in Konstruktionen, die aus hydrophilen Fasern und 2—80 Gew.-% Polymerisat bezogen auf das Gesamtgewicht bestehen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**